

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-22.

N° 6.

---

SUR

LE DIBUTYLMERCURE

ET SUR QUELQUES DÉRIVÉS

DES BUTYLARSINES

---

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université  
de Paris (Pharmacie)

*Présentée et soutenue le 4 mars 1922*

PAR

**Jules TIFFENEAU**

ANCIEN INTERNE EN PHARMACIE DES ASILES DE LA SEINE  
LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

---

JURY { MM. BÉHAL, Président;  
DELEPINE, Professeur;  
SOMMELET, Agrégé.

---

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

4, RUE CASSETTE, 4

1922



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-22.

N° 6.

---

SUR

# LE DIBUTYLMERCURE

ET SUR QUELQUES DÉRIVÉS

## DES BUTYLARSINES

---

### THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université  
de Paris (Pharmacie)

*Présentée et soutenue le 4 mars 1922*

PAR

**Jules TIFFENEAU**

ANCIEN INTERNE EN PHARMACIE DES ASILES DE LA SEINE  
LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

---

JURY { MM. BÉHAL, Président;  
DELEPINE, Professeur;  
SOMMELET, Agrégé.

---

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

---

1922



# FACULTÉ DE PHARMACIE

---

## ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Doyen, O. ✱, ☉ I.  
RADAIS, Assesseur, ✱, ☉ I.  
G. DURSENT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

---

## PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I . . . . . Botanique générale.  
Membre de l'Institut.  
VILLIERS, ✱, ☉ I . . . . . Chimie analytique.  
H. GAUTIER, ✱, ☉ I . . . . . Chimie minérale.  
RADAIS, ✱, ☉ I . . . . . Cryptogamie.  
BÉHAL, C. ✱, ☉ I . . . . . Chimie organique.  
Membre de l'Institut.  
PERROT, O. ✱, ☉ I . . . . . Histoire Naturelle des Médicaments.  
COUTIÈRE, ✱, ☉ I . . . . . Zoologie.  
BERTHELOT, ☉ I . . . . . Physique.  
Membre de l'Institut.  
GRIMBERT, ✱, ☉ I . . . . . Chimie biologique.  
LEBEAU, O. ✱, ☉ I . . . . . Pharmacie chimique.  
DELÉPINE, ✱, ☉ I . . . . . Hydrologie et Hygiène.  
GUERBET, ☉ I . . . . . Toxicologie.  
BOUGAULT, ☉ I . . . . . Pharmacie galénique.

*Doyen honoraire* : M. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I.

*Professeur honoraire* : M. MOUREU, C. ✱, ☉ I.

---

## CHARGÉS DE COURS :

MM. TASSILLY, ✱, ☉ I., Minéralogie.  
Marc HONNORAT, ✱, ☉ I., Législation et Déontologie pharmaceutiques.  
GUÉRIN, ☉ I., Cryptogamie.

---

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| MM. SOMMELET, ☉ I. | MM. LUTZ, ☉ I.    |
| DAMIENS, ☉ A.      | GORIS, ✱, ☉ I.    |
| TASSILLY, ✱, ☉ I.  | LAUNOY, ✱, ☉ I.   |
| GUÉRIN, ☉ I.       | HÉRISSEY, ✱, ☉ I. |

---

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I . . . . . Chimie générale.  
COUSIN, ☉ I . . . . . Chimie analytique.  
SOUÈGES, ☉ I . . . . . Micrographie.  
LEROUX, ☉ I . . . . . Physique.  
DEVAL, ☉ I . . . . . Microbiologie.  
JAVILLIER, ✱, ☉ I . . . . . Travaux généraux de 4<sup>e</sup> année.

*Chef du Laboratoire des examens pratiques* : M. JAVILLIER, ✱, ☉ I.

*Bibliothécaire en chef* : M. DORVEAUX, ☉ I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

*Hommage respectueux.*

A MON FRÈRE

MONSIEUR MARC TIFFENEAU

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PHARMACIEN DE L'HÔPITAL BOUCICAUT.

*Témoignage affectueux et reconnaissant.*



SUR

# LE DIBUTYLMERCURE

ET SUR QUELQUES DÉRIVÉS

## DES BUTYLARSINES

---

Depuis que l'on a introduit dans le commerce l'alcool butylique normal pur qui s'obtient industriellement (FERNBACH), à côté de l'acétone, dans la fermentation de l'amidon par les bacilles acétonobutyliques, les chimistes ont été amenés à préparer de nombreux dérivés butyliques normaux.

Je me suis proposé, pour ma part, d'entreprendre l'étude des composés organiques du mercure à radical butylique normal.

Au point de vue chimique ce travail ne devait pas manquer de présenter un certain intérêt, car jusqu'à présent la série des dérivés alcoylés normaux du mercure est limitée à des termes très simples et peu nombreux. C'est ainsi que parmi les dérivés à chaîne carbonée normale, on ne connaît, pour les termes inférieurs, que le diméthyl-, le diéthyl-<sup>(1)</sup> et le dipropyl-mercure<sup>(2)</sup>, enfin, parmi les termes supérieurs, il n'existe qu'un seul représentant, le mercure-octyle<sup>(3)</sup>.

Au point de vue pharmacodynamique, cette étude pouvait être également de quelque intérêt, parce qu'elle devait permettre, ce qui n'a jamais été tenté jusqu'ici, d'examiner les variations de toxicité des composés mercuriels en fonction de leur nombre d'atomes de carbone.

1. FRANKLAND : *Roy. Soc. London. Phil. Trans.*, t. CXLIX, p. 401.

2. A. CAHOURS : *C. R. Ac. Sc.*, t. LXXVI, p. 233 et 748.

3. EICHLER : *D. Chem. Ges.*, t. XII, p. 1880 (1869).

La préparation du dibutylmercure a été réalisée très simplement par la méthode de FRANKLAND, c'est-à-dire en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'iodure de *n* butyle en présence d'éther acétique.

J'ai d'ailleurs reconnu, ainsi que CHAPMAN <sup>(1)</sup> l'avait déjà montré pour le bromure d'éthyle, que la réaction de FRANKLAND s'effectue tout aussi bien en employant le bromure au lieu de l'iodure de butyle.

Le dibutylmercure obtenu dans ces diverses conditions est un liquide entraînable à la vapeur d'eau et susceptible de distiller régulièrement dans le vide, voire même, avec certaines précautions, à la pression ordinaire.

A ce point de vue, le dibutylmercure se trouve à la limite de stabilité des dérivés organiques du mercure lorsque ceux-ci sont portés au voisinage de leur température d'ébullition à la pression ordinaire.

Le dibutylmercure possède les mêmes caractères généraux que ses homologues inférieurs; ses constantes physiques correspondent sensiblement à celles qu'on peut déduire des lois concernant les variations de ces constantes.

Ainsi, son point d'ébullition est au voisinage de 220-222° sous 760 mm. et sa densité à 0° est de 1,82 ce qui donne pour les quatre premiers termes de la série les relations suivantes :

|                           | POINTS D'ÉBULLITION<br>sous 760mm | DENSITÉS |
|---------------------------|-----------------------------------|----------|
| Mercure-méthyle . . . . . | 95°                               | 3,069    |
| Mercure-éthyle . . . . .  | 159°                              | 2,44     |
| Mercure-propyle . . . . . | 189°-191°                         | 2,05     |
| Mercure-butyle . . . . .  | 221°-223°                         | 1,817    |

Les aptitudes réactionnelles du dibutylmercure sont sensiblement identiques à celles de ses homologues inférieurs et l'on obtient avec les uns et les autres exactement les mêmes séries de réactions.

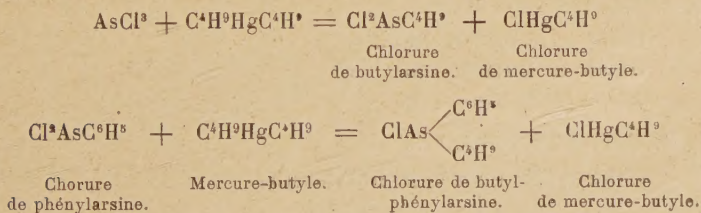
A côté du dibutylmercure, j'ai étudié des dérivés monobutylés du mercure répondant à la formule générale  $C^4H^9HgX$  dans lesquels X peut être soit un oxhydryle, soit un halogène,

1. CHAPMAN : *J. of the Chem. Soc.* [2], t. IV, p. 150 (1866); *Bull. Soc. Chim.* t. VII, p. 169 (1867).

soit tout autre substituant acide. On sait, en effet, que les dérivés organo-mercuriels  $\text{HgR}^1$  donnent par double réaction avec un sel halogéné mercurique, tel que  $\text{HgCl}^2$ , des composés mixtes  $\text{RHgCl}$  dans lesquels le complexe  $\text{RHg}$  fonctionne comme l'ion argent, sans toutefois posséder la même capacité de saturation puisqu'il est déplacé, par ce dernier, de ses sels halogénés. D'ailleurs l'insolubilité dans l'eau des dérivés halogénés  $\text{RHgX}$  n'est pas aussi absolue que pour les sels halogénés argentiques; de plus, ils diffèrent nettement de ces derniers par leur solubilité dans l'alcool bouillant. Parmi les sels halogénés  $\text{C}^1\text{H}^1\text{HgX}$ , seuls le chlorure et le bromure s'obtiennent facilement par double réaction. Quant aux autres dérivés : iodure, cyanure, fluorure, ainsi que divers autres sels (acétate), on les prépare régulièrement par addition de l'acide correspondant à la solution aqueuse d'hydrate. Cet hydrate  $\text{C}^1\text{H}^1\text{HgOH}$  s'obtient par action de  $\text{AgOH}$  sur le chlorure en suspension dans l'eau ou l'alcool faible; il est soluble dans l'eau à laquelle il communique une forte réaction alcaline. Le sulfure est presque insoluble dans l'eau. Les sels halogénés sont, de même, très peu solubles dans l'eau, tandis que les autres sels : cyanure, acétate, etc., sont relativement assez solubles.

Etant donnée la grande plasticité des composés organiques du mercure, j'ai été amené à faire quelques incursions dans le domaine des composés arsenicaux organiques dont les dérivés butylés normaux, pas plus que ceux du mercure, n'avaient encore été préparés.

J'ai fait réagir le mercure-butyle sur le trichlorure d'arsenic et sur le dichlorure de phényl-arsine et j'ai obtenu les chlorures d'arsines correspondantes :



Le dichlorure de butylarsine a pu être transformé en oxyde, puis par oxydation nitrique de ce dernier en acide butylarsinique.

Il m'a été ainsi permis de combler une lacune dans la série des dichlorures d'alcoylarsines et des acides alcoylarsiniques dont on ne connaissait jusqu'ici comme représentants que les deux ou trois premiers termes.

Pour l'étude et la description de ces corps, j'ai adopté le plan suivant :

## PLAN

### INTRODUCTION.

#### CHAPITRE I. — Dibutylmercure (Mercure-butyle) et ses dérivés.

##### § 1. Dibutylmercure : Préparation. Propriétés.

##### § 2. Hydrate et sulfure de mercure-butyle.

##### § 3. Sels halogènes du mercure-butyle.

Fluorure.

Chlorure.

Bromure.

Iodure.

Cyanure.

##### § 4. Sels organiques du mercure-butyle.

Acétate.

Benzoate.

Tartrate.

#### CHAPITRE II. — Dérivés butylés normaux de l'arsenic.

##### § 1. Dérivés primaires.

Dichlorure de butylarsine.

Oxyde de butylarsine.

Acide butylarsinique.

##### § 2. Dérivés secondaires.

Chlorure de phényl n. butylarsine.

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je prie M. le professeur BÉHAL, qui me fait le grand honneur de présider ma

thèse, de vouloir bien agréer mes sentiments de grande vénération et de vive affection.

Je suis tout particulièrement heureux de remercier ici mon frère dont les leçons ainsi que les affectueux conseils me furent si précieux au cours de mes études et qui, en 1918, a bien voulu m'associer à ses travaux de chimie de guerre me donnant ainsi l'occasion d'entreprendre le travail qui fait l'objet de cette thèse.

## CHAPITRE PREMIER

### DIBUTYLMERCURE ET SES DÉRIVÉS

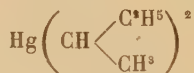
#### § 1. — Dibutylmercure.

Syn. *Mercuré-butyle*.



P.M. = 314.

Les seuls dérivés butylés du mercure qui se trouvent décrits dans la littérature sont des dérivés du butyle secondaire ou de l'isobutyle. On connaît, en effet, le diisobutylmercure préparé par CAHOURS vers 1873 en suivant la méthode de FRANKLAND, c'est-à-dire en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'iodure d'isobutyle. On connaît également le mercure-butyle secondaire



obtenu par TAFEL comme produit secondaire dans la réduction électrolytique de la méthyléthyl-cétone en solution sulfurique avec une cathode de mercure. Par contre, les dérivés butyliques normaux du mercure n'ont pas encore été préparés; ce qui tient sans doute à ce que l'alcool butylique normal, matière première pour la préparation de ces composés, est restée jusqu'à ces dernières années un produit relativement rare. Aujourd'hui, on peut se procurer cet alcool dans le commerce aussi facilement que l'alcool isobutylique et j'ai pu entreprendre sans difficulté l'étude des dérivés butyliques normaux du mercure à savoir le dibutylmercure et les sels du mercure-butyle.

*Préparation du dibutylmercure.* — Dans un flacon en verre épais et résistant surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit 1.500 gr. d'amalgame de sodium à 1 % ainsi que 20 à 30 gr. d'éther acétique bien sec; puis on fait tomber peu à peu, et en agitant continuellement 200 gr. d'iodure de butyle normal (Eb. 130-131°). Il est préférable d'employer à cet effet un agitateur mécanique.

Dès que le mélange réactionnel tend à s'échauffer trop fortement, on refroidit le récipient et on ne procède aux additions d'iodure qu'après retour à une température modérée. Pour étudier les gaz formés dans la réaction, le réfrigérant ascendant est relié par un tube en caoutchouc avec une cloche à eau. On recueille ainsi une quantité importante de gaz (10 à 12 litres pour les quantités ci-dessus) constitués surtout par du butylène qui a été transformé en bromure qui distille à 164-165°. Quand la réaction est terminée, on ajoute 100 à 200 cm<sup>3</sup> d'eau pour détruire l'excès d'amalgame et l'on soumet à l'entraînement à la vapeur d'eau. Les premières portions sont constituées, non seulement par l'éther acétique qui a servi de catalyseur et par l'iodure de butyle qui n'a pas réagi, mais encore par de l'octane (dibutyle) formé dans la réaction; ce carbure a été caractérisé par son point d'ébullition (125°) et par sa densité 0,720.

Les portions qui passent en dernier lieu et qui sont très denses, contiennent surtout du dibutylmercure qu'on purifie par distillation dans le vide. Les résidus de cette distillation contiennent toujours de l'iodure de mercure-butyle qui cristallise dans le fond du ballon distillatoire et qui, parfois, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, cristallise également dans le réfrigérant ou surnage dans les eaux entraînées.

On peut effectuer la même opération en employant le bromure de butyle normal bouillant à 99-100°.

La réaction s'amorce tout aussi facilement et se poursuit dans les mêmes conditions, mais avec formation de bromure de mercure-butyle qui se sépare comme l'iodure correspondant.

Dans les deux cas, le rendement est peu élevé, il atteint environ 30 % du taux théorique.

*Propriétés physiques.* — Le dibutylmercure est un liquide incolore très dense ( $d = 1.817$ ) et fortement réfringent; son odeur est caractéristique. Il bout vers 117-118° sous 10 mm. et

à 221-223° sous 760 mm.; on ne peut en distiller à la pression ordinaire que de petites quantités, sinon il y a décomposition plus ou moins importante, suivant la quantité distillée. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des solvants organiques.

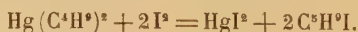
Les isomères isobutylés primaire et secondaire ont des propriétés analogues et leurs points d'ébullition, rassemblés dans le tableau ci-dessous, présentent les écarts que la théorie permet de prévoir pour les chaînes ramifiées.

|                                 | Eb. pour 15 <sup>mm</sup> | Eb. pour 760 <sup>mm</sup> |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Dibutylmercure normal. . . .    | 118-120                   | 221-223                    |
| Diisobutylmercure primaire. .   | non déterminé             | 205-207 (*)                |
| • Diisobutylmercure secondaire. | 91-93 (*)                 | décomp.                    |

*Propriétés chimiques.* — Le dibutylmercure dissous dans l'alcool fait la double réaction avec les sels mercuriques halogénés en formant les sels mixtes correspondants qui précipitent immédiatement, car ils sont peu solubles dans l'alcool (chlorure, bromure, iodure)



Les halogènes, notamment le brome et l'iode, réagissent sur le dibutylmercure avec formation des halogénures  $X Hg C^4H^9$  et, si l'halogène est en excès, la décomposition est totale.



L'acide acétique ainsi que l'anhydride acétique se combinent à chaud au dibutylmercure avec formation d'acétate de *n*.butylmercure qui cristallise au sein du liquide réactionnel.

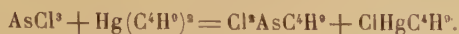
En solution alcoolique, le nitrate d'argent réduit à chaud le dibutylmercure avec formation d'un précipité rouge brun.

Le dibutylmercure réagit sur les chlorures d'arsinés avec formation de chlorures d'arsines butylées qui seront décrites dans le deuxième chapitre de ce travail.

1. A. CAHOURS : *loc. cit.* Pour Sokoloff (*J. Soc. Phys. Chim. Russe*) le diisobutylmercure se décompose à la température de 196°, il est vraisemblable que c'est seulement lorsque l'on distille des quantités notables que cette décomposition a lieu.

2. TAFEL : *D. Chem. Ges*, **39** (1906), 3628.

C'est ainsi que par chauffage avec le trichlorure d'arsenic il y a double réaction donnant naissance au chlorure de *n*.butylarsine.



De même avec le chlorure de phénylarsine on obtient le chlorure de butylphénylarsine.



*Analyse.* — *Dosage simultané du mercure du carbone et de l'hydrogène* (méthode de GRIGNARD<sup>1</sup>). Cette méthode consiste comme on sait à brûler la substance dans un tube à combustion ordinaire et à faire passer les gaz dans un tube plus étroit contenant un fil d'or en spirale; ce tube est placé avant les tubes à ponce et à potasse. Grâce à un courant d'oxygène chaud on empêche la condensation du mercure et de l'eau dans les espaces intermédiaires :

Substance : 1,3564;  $\text{CO}^2 = 1,5016$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,7228$ ;  $\text{Hg} = 0,8574$ ;  
Trouvé % : C = 30,19; H = 5,92; Hg = 63,21, calculé pour  $\text{C}^4\text{H}^9\text{Hg}$  et % : C = 30,57; H = 5,73; Hg = 63,69.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS<sup>1</sup>). On réduit le composé mercurique par le zinc en milieu alcool-chlorhydrique; on dissout ensuite le zinc dans HCl et on pèse le globule de mercure.

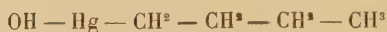
Substance : 0,564; Trouvé = 0,357; soit % = 63,29; calculé % = 63,69.

1. GRIGNARD et ABELMANN : *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XIX, p. 25, 1919.

1. *Journ. de Pharm. et Chim*, 7<sup>e</sup> série, t. 21, p. 88 (février 1920), M. FRANÇOIS ayant appliqué cette méthode au diphénylmercure, il était vraisemblable qu'elle s'appliquerait au dibutylmercure. Toutefois il fallait tenir compte ici de la volatilité possible du composé mercuriel.

## § 2. Hydrate et sulfure de mercure-butyle.

### *Hydrate de mercure-butyle.*



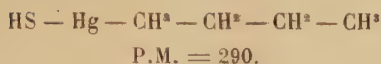
P.M. = 274.

Cet hydrate se prépare au moyen du chlorure ou du bromure correspondants, obtenus eux-mêmes à partir du dibutylmercure.

On dissout à douce chaleur le chlore ou le bromure dans l'alcool à 90°, ou même on le met en suspension dans l'eau pure ou légèrement alcoolisée; on ajoute la quantité théorique d'hydrate d'argent fraîchement préparé. On agite pendant une ou plusieurs heures suivant que l'on opère dans l'alcool ou dans l'eau, puis on filtre. Le filtrat, qui contient l'hydrate cherché soluble dans l'eau et dans l'alcool est évaporé à froid dans le vide sulfurique. On s'est assuré que la réaction est terminée en examinant si le précipité filtré et lavé ne donne plus, après un contact prolongé avec de l'eau, un filtrat précipitant par l'acide chlorhydrique.

L'hydrate de butylmercure cristallise en paillettes fusibles à 47°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions sont fortement alcalines et déplacent l'ammoniac de ses sels. Leur saveur est caustique et métallique. Elles sont stables à froid, mais elles se décomposent à chaud avec mise en liberté de mercure métallique. Les divers acides saturent les solutions d'hydrate avec formation des sels correspondants, tantôt insolubles comme les sels halogénés, tantôt assez solubles comme les sels organiques (acétate). L'hydrogène sulfuré se comporte de même, mais en donnant un sulfure insoluble. Avec l'hydrogène arsénié on observe, dès le passage des premières bulles de gaz dans la solution d'hydrate, la formation d'un trouble, puis il se dépose une huile, tandis que le liquide surnageant, évaporé dans le vide, fournit des cristaux qui, recristallisés dans l'éther, fondent vers 189°; ces produits n'ont pas encore été étudiés.

*Sulfure de mercure-butyle.*



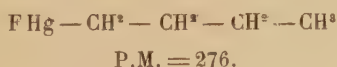
Ce sulfure s'obtient, comme il a été dit ci-dessus, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'hydrate de butylmercure; il y a formation immédiate d'un précipité en même temps qu'on perçoit parfois une légère odeur de  $\text{SO}^3$ . Recristallisé dans le mélange benzène alcool ou dans le benzène seul, le sulfure de mercure-butyle fond vers  $59^\circ$ ; il est presque insoluble dans l'éther.

Par chauffage au bain-marie avec les hydracides il y a départ de l'hydrogène sulfuré et formation d'halogénure de mercure-butyle; on peut, par pesée de cet halogénure doser le groupe mercure-butyle. Avec 0 gr. 8754 de sulfure, j'ai obtenu 0 gr. 583 soit 96 %, ce qui suffit à montrer que ce sulfure appartient au type sulphydrate.

Le dosage du mercure par la méthode de FRANÇOIS a donné également un bon résultat. J'ai opéré sur 0 gr. 6214 de substance; j'ai chassé  $\text{H}^2\text{S}$  par chauffage au bain-marie avec  $\text{HCl}$  puis j'ai dissous dans l'alcool à  $95^\circ$  et traité par la limaille de zinc suivant la technique de FRANÇOIS. J'ai obtenu 0 gr. 4237 de mercure, soit 68,18 % au lieu de 68,96 % trouvé par le calcul.

§ 3. **Sels halogénés de mercure-butyle.**

*Fluorure de mercure-butyle.*



Ce sel s'obtient en saturant d'acide fluorhydrique la solution d'hydrate correspondant; il y a formation d'un précipité qu'on fait dissoudre à froid dans l'alcool et qu'on fait cristalliser par évaporation lente sous le vide sulfurique. Ce sel fond à  $147^\circ$ ; il est presque insoluble dans l'eau et légèrement soluble dans

l'alcool. La solution alcoolique s'altère quand on la chauffe au-dessus de 60°.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS), substance 0,6225, Hg pesé = 0,4483; trouvé Hg % = 72,01; calculé pour  $C^4H^9FHg$ , Hg % = 72,46.

*Chlorure de mercure-butyle.*



P. M. = 292,5.

Ce sel peut être obtenu comme le précédent, mais on le prépare plus commodément en mélangeant des solutions alcooliques tièdes de bichlorure de mercure et de dibutylmercure, pris l'un et l'autre en proportion équimoléculaires; il y a formation d'un précipité abondant qu'on sépare et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. J'ai également obtenu ce chlorure en faisant réagir le trichlorure d'arsenic sur le dibutylmercure; le chlorure cherché est insoluble et on le sépare par essorage du dérivé butylarsinique.

Le chlorure de mercure-butyle forme de fines aiguilles très brillantes fusibles à 125°5, presque insolubles dans l'eau, faiblement solubles dans l'alcool à 95° froid (0,7 %) et notablement plus solubles dans le benzène et dans l'éther (jusqu'à 8 %); toutes ces solubilités augmentent beaucoup à chaud. L'oxyde d'argent déplace Cl avec formation de l'hydrate  $C^4H^9HgOH$ . Le nitrate d'argent en solution alcoolique précipite tout le chlore à l'état d'AgCl, ce qui permet le dosage de l'halogène.

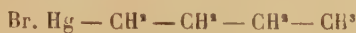
*Dosage du chlore.*: 1° substance 1,3748; obtenu AgCl = 0,6543; Cl trouvé = 11,77 %; 2° substance 1,152; obtenu AgCl = 0,5558; Cl trouvé = 11,93 %; calculé pour  $C^4H^9ClHg$ : Cl = 12,13 %.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS). Substance: 0 gr. 523; obtenu Hg = 0 gr. 3564; trouvé Hg % 68,14; calculé pour  $C^4H^9ClHg$ : Hg % = 68,37.

*Etude de la toxicité chez le chien et chez la souris.* — Chez le chien, en injection intrapéritonéale, la toxicité du chlorure de mercure-butyle est de 0,04 à 0,05 par K°. Avec ces doses, la mort survient en un ou deux jours, précédée des symptômes

d'irritation gastro-intestinale, se traduisant par des vomissements et de la diarrhée.

*Bromure de mercure-butyle.*



P. M. = 337.

Ce dérivé se prépare comme le précédent en mélangeant des solutions alcooliques équimoléculaires de  $\text{HgBr}^2$  et de  $\text{Hg}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ ; il y a précipitation immédiate et le précipité est recristallisé dans l'alcool chaud.

Il s'obtient également en saturant par  $\text{HBr}$  l'hydrate correspondant.

Ce sel forme des paillettes blanches et brillantes, fusibles à  $128^\circ$ , presque insolubles dans l'eau, solubles dans 100 fois leur poids d'alcool à  $95^\circ$  et plus solubles dans l'éther ou le benzène; il présente les mêmes propriétés que le chlorure.

*Dosage du brome* (à l'état de bromure d'argent). — Substance = 0 gr. 9456;  $\text{AgBr}$  obtenu : 0 gr. 5217; trouvé  $\text{Br} \%$  = 23,47 calculé pour  $(\text{C}^2\text{H}^5\text{HgBr})$  :  $\text{Br} \%$  = 23,73.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS). — Substance = 0 gr. 6247;  $\text{Hg}$  obtenu = 0 gr. 3687; trouvé  $\text{Hg} \%$  = 59,02; calculé pour  $\text{C}^2\text{H}^5\text{HgBr}$  :  $\text{Hg} \%$  = 59,34.

*Iodure de mercure-butyle.*



P. M. = 384.

Nous avons vu que cet iodure se forme comme produit secondaire dans la préparation du dibutylmercure par action de l'amalgame de sodium sur l'iodure de butyle. Je l'ai obtenu plus régulièrement en saturant par  $\text{HI}$  aqueux la solution d'hydrate de mercure butyle. Il y a précipitation immédiate de l'iodure cherché qu'on fait recristalliser dans l'alcool ou dans le benzène.

L'iodure de mercure-butyle se présente en paillettes incolores fusibles à 114°, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. La lumière les altère peu à peu avec formation d'un produit jaunâtre, en même temps qu'on perçoit une odeur qui rappelle celle de l'octane.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS). — Substance = 0 gr. 6872; Hg obtenu = 0 gr. 3561; trouvé Hg % = 51,81; calculé Hg % = 52,08.

*Cyanure de mercure-butyle.*



P.M. = 283.

Ce sel a été préparé en ajoutant de l'acide cyanhydrique au centième à une solution d'hydrate de butylmercure. Comme ce sel est assez soluble dans l'eau, il peut ne pas y avoir de précipitation immédiate. Dans ce cas, on évapore dans le vide et le cyanure cristallise.

Mais, en solution concentrée, les cristaux se forment spontanément dans la solution d'hydrate dès que la réaction de la liqueur devient acide.

Le cyanure de mercure-butyle forme des paillettes nacrées, fusibles à 40°, peu solubles dans l'eau (environ 0,9 % à 15°), mais solubles dans l'alcool. La solution aqueuse ne précipite ni par la solution de chlorure de sodium, ni par le sérum, mais elle précipite par HCl avec formation de  $\text{C}^4\text{H}^9\text{HgCl}$  insoluble.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS). — Substance = 0 gr. 5218; mercure obtenu = 0 gr. 3515; trouvé, Hg % = 67,36; calculé : Hg % = 70,67.

#### § 4. Sels à acides organiques.

##### *Acétate de mercure-butyle.*



P.M. = 316.

Ce sel a été obtenu en saturant par l'acide acétique la solution aqueuse d'hydrate de butylmercure. On évapore la solution à froid dans le vide sulfurique et le sel cristallise peu à peu.

On le prépare très régulièrement en chauffant le mercure-butyle avec de l'anhydride acétique ou même avec de l'acide acétique cristallisable.

L'acétate de butylmercure se présente en fines aiguilles fortement hygroscopiques, fusibles à 50-51°.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS). — Substance = 0 gr. 5272; Hg obtenu; 0 gr. 3321; trouvé Hg % = 62,99; calculé Hg % = 63,29.

##### *Benzoate de mercure-butyle.*



P.M. = 378.

On obtient ce sel en saturant par l'acide benzoïque la solution d'hydrate de butyl-mercure. Le sel peu soluble se sépare peu à peu sous forme d'une masse huileuse qui se concrète peu à peu; recristallisé dans l'alcool il fond vers 70°.

##### *Tartrate de mercure-butyle.*



P.M. = 391.

Comme les précédents, ce sel se prépare par addition d'une solution d'acide tartrique à la solution d'hydrate de butyl-mercure le précipité formé est recristallisé dans l'alcool; il forme

des paillettes fusibles à 492° légèrement solubles à froid dans l'alcool à 95°, très solubles à chaud; dans l'éther ou le benzène ce sel est extrêmement peu soluble.

*Dosage du mercure* (méthode de FRANÇOIS). — Substance = 0 gr. 6421; Hg obtenu 0 gr. 3197; trouvé % 49,78; calculé pour  $C_4H_4O_4HgC_2H_3$ ; Hg % = 51,50; pour  $C_4H_4O_4Hg^2C_2H_3$ ; Hg = 61,72.

J'ai préparé dans les mêmes conditions un oxalate fusible vers 495° et un citrate fusible à 425°; mais ces sels obtenus en petite quantité n'ont pas été analysés.

## CHAPITRE II

### DÉRIVÉS BUTYLÉS DE L'ARSENIC

---

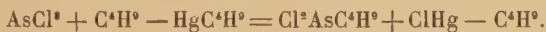
#### § 1. Dérivés de la monobutylarsine.

##### *Dichlorure de butylarsine.*

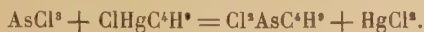


P. M. = 203.

Ce composé s'obtient par action du trichlorure d'arsenic sur le mercure-butyle. La réaction s'accomplit en deux temps. Dans une première phase qui se produit à froid et qui s'achève à une douce chaleur, il y a double réaction avec formation de chlorure de mercure-butyle insoluble



Dans une seconde phase, l'excès de chlorure d'arsenic réagit à la température du bain-marie ou encore à la température d'ébullition de ce chlorure (131°) pour transformer partiellement le chlorure de mercure butyle



*Préparation.* — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 150 gr. de chlorure d'arsenic, puis on verse peu à peu et en agitant 104 gr. de mercure-butyle; le mélange s'échauffe et il y a formation immédiate d'un abondant précipité de chlorure de mercure-butyle; on maintient une heure à une douce chaleur (50° environ), puis on laisse refroidir. On

essore le précipité qu'on lave avec un peu d' $\text{AsCl}_3$ . Le filtrat est rectifié à la pression ordinaire pour enlever l'excès d' $\text{AsCl}_3$  bouillant vers  $130-135^\circ$ ; après quoi on fractionne dans le vide et on recueille la portion 80-90 sous 20 mm.

Le précipité essoré est introduit dans le même ballon avec un excès de chlorure d'arsenic. On chauffe au bain-marie ou même à une température un peu plus élevée. Le précipité se transforme peu à peu; par refroidissement, il se dépose du bichlorure de mercure; on agite avec de l'eau acidulée par  $\text{HCl}$  dans laquelle le chlorure d'arsine peut être lavé sans être décomposé. Après quoi on sèche et rectifie d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide.

Le dichlorure de butylarsine est un liquide dense incolore bouillant vers  $175-180^\circ$  à la pression ordinaire. Sa densité à  $15^\circ$  est de 1,54.

Les alcalis le transforment en oxyde correspondant. L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'acide butylarsinique qui est étudié ci-dessous :

*Analyse.* — *Dosage du chlore* (méthode CHARPENTIER-VOLHARDT). Substance = 0 gr. 3305; trouvé  $\text{Cl} = 0,1278$ , soit 38,6 % au lieu de 34,97 % pour  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{As}$ . Il est fort probable qu'il existe encore dans ce chlorure une certaine quantité de trichlorure d'arsenic.

*Dosage de l'arsenic* (méthode de BOUGAULT). — Cette méthode (1) consiste à verser goutte à goutte dans le chlorure de butylarsine dissout dans l'alcool à  $50^\circ$  une solution décimale d'iode jusqu'à coloration brune persistante. Chaque  $\text{cm}^3$  d'iode décimale correspond à 0 gr. 01015 de dichlorure de butylarsine. Résultats : Substance 0 gr. 2382 (dans 30  $\text{cm}^3$  d'alcool à  $50^\circ$ ); trouvé 22  $\text{cm}^3,1$  d'iode décimale, soit 0 gr. 224315 de  $\text{C}_4\text{H}_9\text{AsCl}_2$ , c'est-à-dire 94,1 %. En poursuivant l'action de l'iode après addition de 10  $\text{cm}^3$  de solution de bicarbonate de sodium saturée (2), il faut encore 1  $\text{cm}^3,2$  décimale, qui correspond à 0,0129 de  $\text{AsCl}_3$ , soit 5,41 %.

1. J. BOUGAULT : *J. Pharm. chim.*, t. XXVI (1907), p. 193.

2. P. FLEURY : *Bull. Soc. chim.* [4], 27 (1920), p. 317, 490, 699.

*Oxyde de butylarsine.*



P.M. = 148.

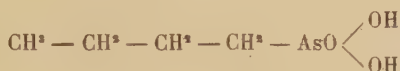
Cet oxyde se prépare en traitant le chlorure précédent par une solution aqueuse de carbonate de soude ou de potasse. On épuise à l'éther et on laisse évaporer.

L'oxyde de butylarsine n'est pas distillable sans décomposition.

Il forme une masse cireuse difficilement purifiable mais ne contenant plus de chlore.

Les oxydants (eau oxygénée, acide nitrique) le transforment en acide butylarsinique.

*Acide n-butylarsinique.*



P.M. = 182.

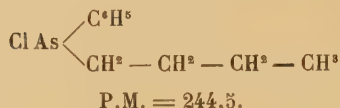
L'acide n-butylarsinique a été obtenu par oxydation du dichlorure de butylarsine par l'acide azotique. Il se forme également par oxydation de l'oxyde de butylarsine par le même réactif ou par l'eau oxygénée.

Cet acide cristallise en aiguilles fusibles à 153° solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

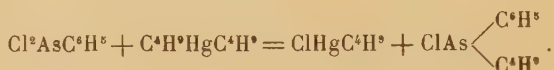
*Dosage de l'arsenic.* — Ce dosage a été effectué à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien après destruction organique par le mélange sulfonitrique. On pèse à l'état de pyroarséniate de magnésium : 1° Substance 0 gr. 292 ; pyroarséniate Mg = 0 gr. 2481, d'où As = 0,11978, soit 41,02 % ; 2° Substance 0,3082, pyroarséniate de Mg = 0 gr. 2616, d'où As = 0,1263, soit 40,97 % ; calculé pour  $\text{C}^4\text{H}^{11}\text{O}^2\text{As}$  : As = 41,2 %.

## § 2. Dérivés de la phénylbutylarsine.

### *Chlorure de phénylbutylarsine.*



Ce chlorure s'obtient en faisant réagir le dichlorure de phénylarsine sur le mercure butyle



Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 50 gr. de dichlorure de phénylarsine, puis 30 gr. de dibutylmercure. La réaction s'échauffe légèrement; on chauffe au bain-marie pour la terminer. Il se dépose un précipité insoluble de chlorure de mercure-butyle. Après refroidissement, on essore et on rectifie dans le vide. Il passe tout d'abord vers 130-140° sous 14 mm. le dichlorure de phénylarsine en excès; puis le thermomètre monte peu à peu et l'on recueille vers 165-166° sous 14 mm. un liquide clair qui constitue le chlorure de phénylbutylarsine. Sa densité à 0° est de 1,350.

Ce composé est oxydable par le chlore en présence d'eau avec formation de l'acide correspondant qui entre en solution; toutefois l'acide n'a pu être isolé.

*Dosage de l'arsenic* (méthode de BOUGAULT-FLEURY). — Substance = 0,2087 (en présence de benzène et de bicarbonate de sodium et d'un excès d'iode qu'on titre à l'hyposulfite). Trouvé 16 cm<sup>3</sup>,6 d'iode décinormal (chaque cm<sup>3</sup> correspond à 0 gr. 012225), soit 0 gr. 202935 de (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>) (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)AsCl, c'est-à-dire 97,23 %.

## CONCLUSIONS

I. Le mercure-butyle normal ou *n*-dibutylmercure constitue le quatrième terme jusqu'ici inconnu de la série des dérivés alcoylés normaux du mercure. C'est un liquide bouillant à 221-223° et de densité 1,817; ses constantes physiques correspondent nettement à celles que lui assigne sa place dans l'échelle des composés organiques du mercure.

Ses propriétés chimiques sont identiques à celles de ses homologues inférieurs. Comme eux, il donne un hydrate et des sels répondant au type général  $\text{XHgC}_4\text{H}_9$  pour les sels à hydracides et  $\text{XOHgC}_4\text{H}_9$  pour les sels à oxacides. Tous ces sels aussi bien ceux à acides organiques que ceux à acides minéraux sont parfaitement cristallisés, généralement peu solubles dans l'eau, mais assez solubles dans l'alcool.

II. Le mercure butyle réagit sur le trichlorure d'arsenic et sur les chlorures d'arsines pour former des chlorures de butylarsines dont on ne connaît jusqu'ici aucun représentant. J'ai ainsi préparé le dichlorure de butylarsine et le chlorure de phénylbutylarsine.

Le dichlorure de butylarsine, comme ses homologues inférieurs, est transformé par les alcalis en oxyde correspondant et, par les oxydants, en acide butylarsinique  $\text{C}_4\text{H}_9\text{AsO}_2\text{H}$ .

Les corps nouveaux décrits dans ce travail sont énumérés ci-dessous :

Dibutylmercure normal;  
Hydrate de mercure-butyle;  
Sulfure de mercure-butyle;

Sels de mercure-butyle à hydracides :  
Fluorure, chlorure, bromure, iodure, cyanure.  
Sels de mercure-butyle à oxacides organiques :  
Acétate, benzoate, tartrate.  
Dichlorure de butylarsine ;  
Oxyde de butylarsine ;  
Acide butylarsinique ;  
Chlorure de phénylbutylarsine.

Vu : *Le Président de la Thèse,*

A. BÉHAL.

Vu : *Le Doyen,*

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,*

P. APPELL.







